

④

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-138734

(43)Date of publication of application : 31.05.1996

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 06-278031

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 11.11.1994

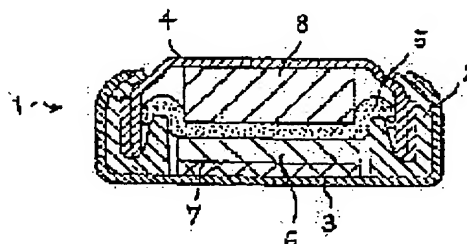
(72)Inventor : MOMIYAMA KAZUTO  
TOMONO KUNISABURO

## (54) ORGANIC ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent capacity lowering following charging/discharging by specifying the combination of an electrolyte and solute in an organic electrolyte secondary battery.

CONSTITUTION: A positive electrode active material 6 and a positive electrode collector ring 7 are inserted in the bottom part of a positive electrode can 3 to overlap a separator 5 on the upper part of the material 6, and moreover, circular metallic lithium 8 is overlapped on the upper part of the separator 5 to assemble a secondary battery, then a proper quantity of an electrolyte is dropped. This electrolyte is composed of a solvent using at least one kind of ethylene carbonate, propylene carbonate, tetrahydrofuran, and 2-methyl tetrahydrofuran, and solute using any one of perchloric acid lithium or phosphorus lithium fluoride.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.08.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-138734

(43) 公開日 平成8年(1996)5月31日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-278031

(22) 出願日 平成6年(1994)11月11日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 初山 数人

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72) 発明者 伴野 国三郎

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

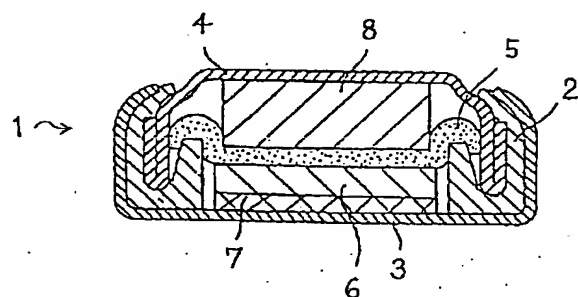
会社村田製作所内

(54) 【発明の名称】 有機電解液2次電池

(57) 【要約】

【目的】 リチウムコバルト複合酸化物を正極活物質とした正極と、電解液と、金属リチウムを用いた負極とを備える有機電解液2次電池において、充放電に伴う容量低下を防ぐことができる有機電解液2次電池を提供する。

【構成】 リチウムコバルト複合酸化物を正極活物質6とした正極と、電解液と、金属リチウム8を用いた負極とを備える有機電解液2次電池において、前記電解液として、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、テトラヒドロフラン、及び2-メチルテトラヒドロフランのうち少なくとも1種類を用いた溶媒と、過塩素酸リチウムまたはリンフッ化リチウムのいずれかを用いた溶質とからなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムコバルト複合酸化物を正極活物質とした正極と、電解液と、金属リチウムを用いた負極とを備え、前記電解液として、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、テトラヒドロフラン、及び2-メチルテトラヒドロフランのうち少なくとも1種類を用いた溶媒と、過塩素酸リチウムまたはリンフッ化リチウムのいずれかを用いた溶質とからなることを特徴とする有機電解液2次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、各種電子機器の電源として使用される充放電可能な有機電解液2次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、リチウムコバルト複合酸化物を正極活物質とした正極と、電解液と、金属リチウムを用いた負極とを備える有機電解液2次電池において、起電反応のもとになる活物質の導電性を高めるため、及び活物質からなる電極シートの強度を上げるために、特開昭63-121258号公報や特開平4-249073号公報には次のような電極が開示されている。

【0003】 すなわち、これらの電極は、活物質と、導電助剤であるカーボン粉末や導電金属酸化物と、バインダー成分であるアクリロニトリル、メタクリニトリル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロブレン、及び塩化ビニリデン等の重合体または共重合体や、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、及び多硫化ゴム等を用い、これらの混合物を集電体に塗布、または圧着して形成していた。

【0004】 しかし、これらの電極は、導電助剤やバインダー成分の含有量が増加するのに従い、電極中の活物質の含有量が低下し、有機電解液2次電池の重量や容積に対する容量が低下する傾向にあった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このような問題を解決するために、導電助剤及びバインダーを含まない活物質を電極として用いることが考えられる。しかしながら、重量効率や容積効率を確保するために、導電助剤やバインダーを含有しない電極を設けた場合には、導電助剤やバインダーを含有した電極と比較して、電解液と活物質の反応面積が一定範囲を超えて大きくなりすぎ、充放電反応が劣化して容量低下に繋がり、問題となっていた。

【0006】 そこで本発明の目的は、リチウムコバルト複合酸化物を正極活物質とした正極と、電解液と、金属リチウムを用いた負極とを備える有機電解液2次電池において、充放電に伴う容量低下を防ぐことができる有機電解液2次電池を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リチウムコバ

ルト複合酸化物を正極活物質とした正極と、電解液と、金属リチウムを用いた負極とを備え、前記電解液として、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、テトラヒドロフラン、及び2-メチルテトラヒドロフランのうち少なくとも1種類を用いた溶媒と、過塩素酸リチウムまたはリンフッ化リチウムのいずれかを用いた溶質とからなることを特徴とするものである。

## 【0008】

【作用】 本発明によれば、リチウムコバルト複合酸化物を正極活物質とした正極と、電解液と、金属リチウムを用いた負極とを備え、前記電解液として、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、テトラヒドロフラン、及び2-メチルテトラヒドロフランのうち少なくとも1種類の溶媒を用い、溶質に過塩素酸リチウムまたはリンフッ化リチウムのいずれかを用いることにより、活物質との反応において安定した電解液の選択が可能となり、充放電に伴う電解液の分解による容量低下を抑えることができる。

## 【0009】

【実施例】 以下、本発明の実施例につき、図面を参照して説明する。

【0010】 図1は本実施例のコイン形有機電解液2次電池の概略的な縦断面図である。このコイン形有機電解液2次電池1は、内周にパッキング2を装着した正極缶3に負極蓋4が取り付けられて封口密閉されており、内部は正極と負極を隔てるセパレータ5を挟んで下部に正極活物質6と正極集電体7、また上部には負極として金属リチウム8が設けられている。

【0011】 始めに、正極活物質であるリチウムコバルト複合酸化物を次のように合成した。炭酸リチウム0.5モルと酸化コバルト0.5モルを混合して、空気中で600℃の温度で10時間仮焼し、ボールミルで粉碎した。その後、空気中で1000℃の温度で20時間焼成して塊状の $\text{LiCoO}_2$ を得た。そして、この $\text{LiCoO}_2$ をさらにボールミルで粉碎し、正極活物質粉体を得た。

【0012】 次に、得られた $\text{LiCoO}_2$ を用いて正極の作製を行った。まず、 $\text{LiCoO}_2$  1重量部に對し、ポリビニール系バインダーを有機溶媒に分散させた溶液3重量部を加えたものを、ステンレスホイール上に塗布し、空気中で400℃の温度で10時間熱処理を行い、バインダー成分を分解除去して活物質を塗布した正極部材を得た。

【0013】 次に、コイン形有機電解液2次電池1の組み立てを次のように行った。

【0014】 まず、作製した正極部材を円形に打ち抜き、正極となる正極活物質6及び正極集電体7を作製した。そして、内周にあらかじめパッキング2を装着したステンレス製の正極缶3の底部にこの正極活物質6及び正極集電体7を挿入し、その上部に円形に打ち抜いた厚

さ25 $\mu$ mのポリプロピレン製のセパレータ5を重ね、さらにその上部に、負極として円形に打ち抜いた金属リチウム8を重ねた。

【0015】そして、下記表1に示す溶媒と溶質の組み合わせによる4種類の電解液をそれぞれ適当量滴下し \*

\*た。ここで、比較例として示したものは、特開平4-249073号公報で用いられた溶媒と溶質の組み合わせである。

【0016】

【表1】

試料 番号	電解液	
	溶媒	溶質
1	プロピレンカーボネイト (100体積%)	LiClO <sub>4</sub> (1モル/リットル)
2	プロピレンカーボネイト (50体積%) エチレンカーボネイト (50体積%)	LiPF <sub>6</sub> (1モル/リットル)
3	エチレンカーボネイト (50体積%) 2-メチルテトラヒドロフラン (25体積%) テトラヒドロフラン (25体積%)	LiPF <sub>6</sub> (0.5モル/リットル)
比較例	プロピレンカーボネイト (50体積%) 1,2-ジメトキシエタン (50体積%)	LiPF <sub>6</sub> (1モル/リットル)

【0017】そして、負極側の集電体であるステンレスの負極蓋4を装着した後、正極缶3、パッキング2、及び負極蓋4の各周辺部が重なる箇所で、正極缶3をかきしめて封口密閉し、4個のコイン型有機電解液2次電池を作製した。なお、これら電池の組み立て作業はすべてArガス雰囲気中で行った。

【0018】以上のように作製した4種類のコイン形有機電解液2次電池の試料を以下の方法で評価した。

【0019】充放電は電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>で電圧上限が4.4V、電圧下限が3.2Vの間で行い、温度は26℃で試験した。

【0020】図2は本発明の実施例において、作製したコイン型有機電解液2次電池の充放電を20サイクル繰り返したときの電池の容量の低下とサイクルの関係を示したグラフである。縦軸は正極活物質の重量から換算した理論容量に対する電池容量の割合を示し、また横軸は充放電サイクル数を示している。

【0021】これにより明らかなように、比較例では20サイクル目の電池容量が初期容量と比較して約60%低下しているのに対して、本実施例の試料番号1ないし試料番号3では容量の変化がほとんど見られないだけでなく、理論容量に対する電池容量の割合も30~40%と良好である。

【0022】なお、本発明で正極活物質として用いるリチウムコバルト複合酸化物は、例えば、リチウムの炭酸物とコバルトの酸化物とを適当に混合し、600~1000℃の温度で焼成して得られるが、リチウムは前記実施例のように炭酸塩に限定されるものではなく、酸化

物、水酸化物を出発原料として用いることも可能である。また、本実施例のコイン形有機電解液2次電池1のセパレータ5の部材には、リチウムイオンの透過が可能なものであればよいが、特にポリプロピレン膜やガラスウールなどが好ましい。一方、負極に用いる部材は、リチウムイオンがドーブ、脱ドーブできるものであればよい。

30 【0023】

【発明の効果】以上のように、導電助剤やバインダーを含有していないリチウムコバルト複合酸化物を正極活物質とした正極と、電解液と、金属リチウムを用いた負極とを備える有機電解液2次電池について、前記電解液の溶媒と溶質を組み合わせることにより、充放電を繰り返しても容量低下が少なく、充放電が安定しているという特性を有することができる。

【図面の簡単な説明】

40 【図1】実施例のコイン形有機電解液2次電池の縦断面図である。

【図2】コイン形有機電解液2次電池の充放電サイクル数と理論容量に対する電池容量の割合の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

1 コイン形有機電解液2次電池

2 パッキング

3 正極缶

4 負極蓋

5 セパレータ

50 6 正極活物質

(4)

特開平8-138734

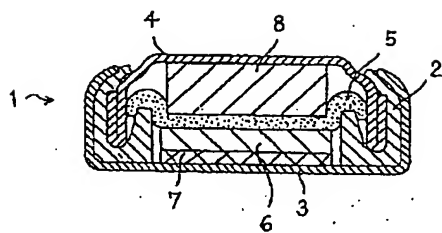
5

6

7 正極集電体

\* \* 8 金属リチウム

【図1】



【図2】

